

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-45415

(P 2 0 0 3 - 4 5 4 1 5 A)

(43) 公開日 平成15年2月14日 (2003. 2. 14)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト (参考)
H01M 4/02		H01M 4/02	D 5H029
4/62		4/62	Z 5H050
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全8頁)

(21) 出願番号	特願2001-232716 (P 2001-232716)	(71) 出願人	000004237 日本電気株式会社 東京都港区芝五丁目7番1号
(22) 出願日	平成13年7月31日 (2001. 7. 31)	(72) 発明者	森 満博 東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内
		(72) 発明者	山本 博規 東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内
		(74) 代理人	100110928 弁理士 速水 進治

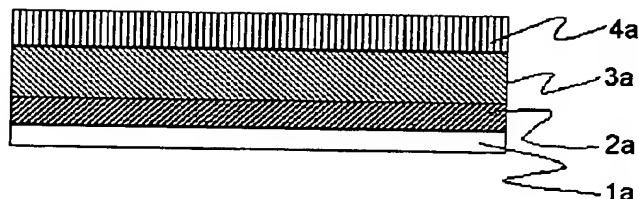
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池用負極

(57) 【要約】

【課題】 リチウム金属負極のデンドライト生成等を長期にわたって防止し、エネルギー密度、サイクル寿命と効率に優れたリチウム二次電池用負極を提供する。

【解決手段】 集電体 1 a 上に、リチウムイオンを吸蔵、放出し得る導電材料を含む第一の層 2 a と、その上に形成されたリチウムまたはリチウム合金からなる第二の層 3 a と、その上に形成されたリチウムイオン導電性を有する第三の層 4 a と、を積層した構造の二次電池とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 集電体上に、リチウムイオンを吸蔵、放出し得る導電材料を含む第一の層と、該第一の層の上部に形成されたりチウムまたはリチウム合金からなる第二の層と、該第二の層の上部に形成されたりチウムイオン導電性を有する第三の層と、が積層してなることを特徴とする二次電池用負極。

【請求項 2】 第二の層がアモルファス層であることを特徴とする請求項 1 に記載の二次電池用負極。

【請求項 3】 第一の層が炭素を主成分とする材料からなることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の二次電池用負極。

【請求項 4】 前記炭素を主成分とする材料は、黒鉛または非晶質炭素であることを特徴とする請求項 3 に記載の二次電池用負極。

【請求項 5】 第三の層が、炭酸リチウム、酸化リチウム、硫化リチウムまたはハロゲン化リチウム、あるいはこれらの複合物を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の二次電池用負極。

【請求項 6】 第三の層が、アモルファス層であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 いずれかに記載の二次電池用負極。

【請求項 7】 第三の層が、真空蒸着法、スパッタ法、CVD 法またはゾルゲル法により形成された層であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 いずれかに記載の二次電池用負極。

【請求項 8】 請求項 1 乃至 7 いずれかに記載の二次電池用負極を具備することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 9】 集電体上に、導電性高分子を主成分とする第一の層と、該第一の層の上部に形成されたりチウムまたはリチウム合金からなる第二の層と、該第二の層の上部に形成されたりチウムイオン導電性を有する第三の層と、が積層してなることを特徴とする二次電池用負極。

【請求項 10】 前記導電性高分子が、ポリアセチレンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、またはキノン系化合物の縮合体であることを特徴とする請求項 9 に記載の二次電池用負極。

【請求項 11】 前記導電性高分子が、電子伝導性材料と、ゴム状物質との混合物であることを特徴とする請求項 9 に記載の二次電池用負極。

【請求項 12】 第二の層がアモルファス層であることを特徴とする請求項 9 乃至 11 のいずれかに記載の二次電池用負極。

【請求項 13】 第一の層が炭素を主成分とする材料からなることを特徴とする請求項 9 乃至 12 のいずれかに記載の二次電池用負極。

【請求項 14】 前記炭素を主成分とする材料は、黒鉛または非晶質炭素であることを特徴とする請求項 13 に

記載の二次電池用負極。

【請求項 15】 第三の層が、炭酸リチウム、酸化リチウム、硫化リチウムまたはハロゲン化リチウム、あるいはこれらの複合物を含むことを特徴とする請求項 9 乃至 14 のいずれかに記載の二次電池用負極。

【請求項 16】 第三の層が、アモルファス層であることを特徴とする請求項 9 乃至 15 いずれかに記載の二次電池用負極。

【請求項 17】 第三の層が、真空蒸着法、スパッタ法、CVD 法またはゾルゲル法により形成された層であることを特徴とする請求項 9 乃至 16 いずれかに記載の二次電池用負極。

【請求項 18】 請求項 9 乃至 17 いずれかに記載の二次電池用負極を具備することを特徴とするリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウム金属またはリチウム合金を負極活物質とする二次電池用負極に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 負極にリチウム金属またはリチウム合金を用いた非水電解液リチウム二次電池は、リチウムイオン二次電池の負極材料である黒鉛よりも、エネルギー密度に優れ、起電力の大きな電池が得られる。しかしながら、リチウム金属の場合、その表面において、樹枝状のデンドライトが成長（体積変化）し、デンドライト中に含まれる金属状リチウムが失活することにより、電池の安全性に問題が生じたり、あるいは電池のサイクル特性が劣化する等の問題が生じることがある。また、リチウム合金の場合、充放電時における体積変化による微粉化がサイクル劣化の大きな問題となっている。このように、金属および合金負極の充放電時における体積変化を制御することがこれらの負極の課題となっている。

【0003】 前記リチウム金属およびリチウム合金負極の問題点を克服する手法として様々な手法が提案されてきている。例えば、リチウム金属またはリチウム合金の表面に、化学反応を利用してフッ化リチウム等からなる皮膜層を設けることによってデンドライトの生成を抑制することが提案されている。

【0004】 特開平 7 - 3 0 2 6 1 7 号公報には、フッ化水素酸を含有する電解液にリチウム負極を曝し、負極をフッ化水素酸と反応させることによりその表面をフッ化リチウムの被膜で覆う技術が開示されている。フッ化水素酸は、 $\text{LiPF}_6$ 。および微量の水の反応により生成する。一方、リチウム負極表面には、空気中での自然酸化により水酸化リチウムや酸化リチウムの被膜が形成されている。これらが反応することにより、負極表面にフッ化リチウムの被膜が生成するのである。しかしながら、このフッ化リチウム被膜は、電極界面と液との反応

を利用した形成されるものであり、副反応成分が被膜中に混入しやすく、均一な被膜が得られにくい。また、水酸化リチウムや酸化リチウムの被膜が均一に形成されていない場合や一部リチウムがむきだしになっている部分が存在する場合もあり、これらの場合には均一な薄膜の形成ができないばかりか、水やフッ化水素等とリチウムが反応することによる安全性の問題が生じる。また、反応が不十分であった場合には、フッ化物以外の不要な被膜が残り、イオン伝導性の低下を招く等の悪影響が考えられる。更に、このような界面での化学反応を利用してフッ化物層を形成する方法では、利用できるフッ化物や電解液の選択幅が限定され、安定な被膜を歩留まり良く形成することは困難であった。

【0005】特開平8-250108号公報では、アルゴンとフッ化水素の混合ガスとアルミニウム-リチウム合金とを反応させ、負極表面にフッ化リチウムの被膜を得ている。しかしながら、リチウム金属表面にあらかじめ被膜が存在する場合、特に複数種の被膜が存在する場合には反応が不均一になり易く、フッ化リチウムの被膜を均一に形成することが困難である。このため、十分なサイクル特性のリチウム二次電池を得ることが困難となる。

【0006】特開平11-288706号公報には、均一な結晶構造すなわち(100)結晶面が優先的に配向しているリチウムシートの表面に、岩塩型結晶構造を持つ物質を主成分とする表面皮膜構造を形成する技術が開示されている。こうすることにより、均一な析出溶解反応すなわち電池の充放電を行うことができ、リチウム金属のデンドライト析出を抑え、電池のサイクル寿命が向上できるとされている。表面皮膜に用いる物質としては、リチウムのハロゲン化物を有していることが好ましく、LiCl、LiBr、LiIより選ばれる少なくとも一種と、LiFとの固溶体を用いることが好ましいと述べられている。具体的には、LiCl、LiBr、LiIの少なくとも一種と、LiFとの固溶体皮膜を形成するために、押圧処理(圧延)により作成した(100)結晶面が優先的に配向しているリチウムシートを、塩素分子もしくは塩素イオン、臭素分子もしくは臭素イオン、ヨウ素分子もしくはヨウ素イオンのうち少なくとも一種とフッ素分子もしくはフッ素イオンを含有している電解液に浸すことにより非水電解質電池用負極を作成している。この技術の場合、圧延のリチウム金属シートを用いており、リチウムシートが大気中に曝され易いため表面に水分などに由来する皮膜が形成され易く、活性点の存在が不均一となり、目的とした安定な皮膜を作ることが困難となり、デンドライトの抑制効果は必ずしも十分に得られなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記従来技術は、次のような共通する課題を有していた。

【0008】リチウムやその合金からなる層の上にリチウムハロゲン化物からなる被膜を形成した場合、初期使用時にはデンドライトの抑制効果が一定程度得られるものの、繰り返し使用していると、実施例の項で後述するように、被膜が劣化して保護膜としての機能が低下する。これは、リチウムやその合金からなる層は、リチウムを吸蔵・放出することにより体積変化する一方、その上部に位置するリチウムハロゲン化物からなる被膜は体積変化がないため、これらの層およびこれらの界面に内部応力が発生することが原因と考えられる。このような内部応力が発生することにより、特にリチウムハロゲン化物からなる被膜の一部が破損し、デンドライトの抑制機能が低下するものと考えられる。

【0009】こうした状況に鑑み、本発明は、リチウム金属負極のデンドライト生成等を長期にわたって防止し、エネルギー密度、サイクル寿命と効率に優れたリチウム二次電池用負極を提供することを課題とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明によれば、集電体上に、リチウムイオンを吸蔵、放出し得る導電材料を含む第一の層と、その上に形成されたリチウムまたはリチウム合金からなる第二の層と、その上に形成されたリチウムイオン導電性を有する第三の層と、が積層してなることを特徴とする二次電池用負極、が提供される。

【0011】この負極は、第二の層の下部に第一の層、上部に第三の層を配置した層構造を備えている。第三の層は、リチウムを第二の層に円滑に到達させる一方、電解液がリチウムやリチウム合金に直接接触することを防ぎ、これにより負極の効率を良好に維持する一方、デンドライトの発生等、負極の劣化を効果的に防止することができる。ところが、第二の層上に第三の層を配置した構造では、第二の層の体積変化に第三の層が追従できず、その保護性能が低下することが懸念される。そこで本発明においては、上記第三の層を第二の層上に積層した構成にくわえ、第二の層の下部に第一の層を配置した構成を採用している。第一の層は、リチウムを吸蔵し得る材料により構成されているため、第二の層が吸蔵・放出するべきリチウムの一部を第一の層が吸蔵・放出することとなる。このため、リチウムの吸蔵・放出にともなう第二の層の体積変化を低減することができ、負極の耐久性が顕著に向上する。このように本発明の負極は、第一の層と第三の層の相乗作用により、負極のサイクル寿命と効率を顕著に改善するものである。すなわち、第一の層は、リチウムを吸蔵・放出することにより第二の層の体積変化を抑え、体積変化のない第三の層の劣化を防止する。

【0012】本発明の負極は、集電体と第二の層の間に第一の層が介在しているため、集電体、第一の層、第二の層からなる多層構造の層間密着性が良好となる。特

に、第一の層の構成材料として、炭素材料のように第二の層よりもリチウム吸蔵・放出による体積変化の少ない材料を選択することにより、この密着性向上効果はより顕著となる。また、第一の層は導電性を有する材料からなるため、リチウム含有層と集電体との間の導通を良好に保ち、デンドライトの発生を効果的に防止する。

【0013】また本発明によれば、集電体上に、導電性高分子を主成分とする第一の層と、該第一の層の上部に形成されたリチウムまたはリチウム合金からなる第二の層と、該第二の層の上部に形成されたリチウムイオン導電性を有する第三の層と、が積層してなることを特徴とする二次電池用負極が提供される。この負極において、第一の層は、適度な弾性を備えた導電性材料により構成される。このような弾性体材料は、第二の層の体積変化にともない、第二の層および第一の層に生じる歪みエネルギーを吸収することができ、その結果、集電体、第一の層、第二の層からなる多層構造の層間密着性および耐久性が向上する。このような弾性材料の具体例として、負極動作電位と近い酸化還元電位を有する導電性高分子、中でもポリアセチレンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、キノン系化合物が縮合した導電性高分子が挙げられる。また、電子伝導性材料と混合されたゴム状物質、例えばスチレン、ブタジエン、ポリエチレン、ポリプロピレンの少なくとも1種類を含む高分子化合物が例示される。なお、「導電性高分子を主成分とする」とは、導電性高分子が、少なくとも50質量%以上含有することをいう。

【0014】

【発明の実施の形態】図1に本発明に係る負極の構造を示す。この負極は、第二の層3aの上下に第一の層2aおよび第三の層4aが形成されている。

【0015】第一の層は、リチウムイオンを吸蔵、放出し得る導電材料を含む層、または、導電性高分子を主成分とする層とすることができる。前者の場合、第二の層が吸蔵・放出するべきリチウムの一部を吸蔵・放出し、これにより第二の層の体積変化を低減することができる。一方、後者の場合、第二の層の体積変化にともない、第二の層および第一の層に生じる歪みエネルギーを吸収することができ、その結果、集電体、第一の層、第二の層からなる多層構造の層間密着性および耐久性が向上させることができる。

【0016】第一の層としては、リチウムを吸蔵する黒鉛、非晶質炭素、ダイヤモンド状炭素、カーボンナノチューブなど、あるいはこれらの複合物を用いることができるが、このうち、特に黒鉛材料が好ましい。黒鉛材料は、銅などの金属からなる集電体との接着性と電圧平坦性が優れている上、非晶質材料等よりも高い処理温度によって形成されるため含有不純物が少なく、負極性能の向上に有利に働くからである。

【0017】第二の層は、リチウムを吸蔵・放出する層

である。第二の層は、リチウム単独、または、リチウムと他の金属、例えばAl、Si、Pb、Sn、In、Bi、Ag、Ba、Ca、Hg、Pd、Pt、Te、Zn、Laなどとの2元または3元以上の合金により構成される。リチウム合金としては、特にアモルファス状合金が好ましい。これは、アモルファス構造により結晶粒界、欠陥といった不均一性に起因する劣化が起きにくいからである。

【0018】第三の層は、第二の層の保護層としての機能を有する。特に、電解液とリチウムが直接接触することを防ぎ、繰返し使用時における電池特性の低下を抑制する。第三の層は、リチウムよりも電界液との反応性が低い材料により構成されることが好ましい。第三の層としては、炭酸リチウム、酸化リチウム、硫化リチウム、もしくはフッ化リチウム、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウムなどのハロゲン化リチウム、あるいはこれらの複合物を用いてもよく、特にハロゲン化リチウムが好ましい。構造としてはアモルファス状態であることが好ましい。これは、ハロゲン化リチウムが安定で他の化合物との反応を引き起こさないため、またアモルファス構造が結晶粒界、欠陥といった不均一性に起因する劣化を導かないからである。成膜方法としては、蒸着法、CVD法、スパッタリング法などの方法を用いることができる。

【0019】その他、第三の層として、ガラス状固体電解質、高分子固体電解質の少なくとも2種類以上を含むことができる。ガラス状固体電解質は、リチウム、カルシウム、ナトリウム、マグネシウム、ベリリウム、カリウム、ケイ素、リン、ホウ素、窒素、アルミ、各種遷移金属元素を少なくとも1種類以上含む酸化物もしくは硫化物、具体的には $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiSO}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 等、およびそれらの複合物からなる層を有するもので、特に好ましいのは、少なくとも1種類の $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ を含むものである。また、固体高分子電解質は、ポリエチレンオキシド(PEO)、ポリプロピレンオキシド(PPO)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリアクリロニトリル(PAN)およびこれらの誘導体を少なくとも1種類以上含む層を有する。これらはアモルファス構造であることが好ましい。

【0020】本発明における層構成は、第一の層の上部に第二の層が形成され、その上部に第三の層が形成されていればよく、第三の層は表面(最外層)を構成することが好ましい。第一～第三の層は、それぞれ単数でも複数でもよく、たとえば、第一の層、第二の層、第一の層、第二の層、および第三の層がこの順で積層した層構造等を採用することもできる。本発明の負極において、第三の層は第二の層全面を覆うことが好ましいが、一部を覆う形態でもよい。第一の層は第二の層に接して形成

されることが好ましい。また、第三の層は第二の層に接して形成されることが好ましい。このようにすることによって、第二の層の体積変化を緩和する効果が大きくなる。

【0021】なお、第一の層および第三の層の厚みは、 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度とし、第二の層の厚みは、 $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ 程度とするのがよい。このような厚みであれば、第二の層の体積膨張の緩和効果が十分に得られ、エネルギー密度、サイクル寿命と効率のバランスに優れた二次電池が得られる。

【0022】第一の層および第三の層の膜厚は、 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ 、第二の層の膜厚は、 $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ とすることが好ましい。なお、リチウム合金において、合金中に占めるリチウムの割合は充放電反応とともに $10\% \sim 90\%$ まで変化する。

【0023】第一の層、第二の層および第三の層は、融液冷却方式、液体急冷方式、アトマイズ方式、真空蒸着方式、スパッタリング方式、プラズマCVD方式、光CVD方式、熱CVD方式、ゾルーゲル方式、などの適宜な方式で形成することができる。また、目的とするリチウム化合物をリチウム金属との反応により生成する添加剤を電解質に含ませることにより成膜しても良い。

【0024】本発明に係る負極は、第二の層の体積変化に対する柔軟性、イオン分布の均一性、物理的・化学的安定性に優れる。その結果、デンドライト生成やリチウムの微粉化を効果的に防止することができ、サイクル効率と寿命が向上する。また、活性な金属状リチウムを含む第二の層が第一の層および第三の層で覆われるため、電池組立時に電解液、正極、およびセパレータ等の原材料から導入される水分との反応も抑制するものと思われる。

【0025】本発明のリチウム二次電池において用いることのできる正極としては、 $\text{Li}_x\text{MO}_2$ （ただしMは、少なくとも1つの遷移金属を表す。）である複合酸化物、例えば、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_3$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{C}_{1-y}\text{O}_2$ など、または有機イオウ化合物、導電性高分子などをカーボンブラック等の導電性物質、PVPDF等の結着剤をN-メチル-2-ピロリドン（NMP）等の溶剤と分散混練したものをアルミニウム箔等の基体上に塗布したものをを用いることができる。本発明に係るリチウム二次電池は、乾燥空気または不活性ガス雰囲気において、負極および正極を、セパレータを介して積層、あるいは積層したものを捲回した後に、電池缶に収容したり、合成樹脂と金属箔との積層体からなる可とう性フィルム等によって封口することによって電池を製造することができる。なお、セパレータとしては、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、フッ素樹脂等の多孔性フィルムが用いられる。

【0026】本発明における電解液としては、プロピレ

ンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ブチレンカーボネート（BC）、ビニレンカーボネート（VC）等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジブチルカーボネート（DPC）等の鎖状カーボネート類、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸エチル等の脂肪族カルボン酸エステル類、 $\gamma$ -ブチロラクトン等の $\gamma$ -ラクトン類、1,2-エトキシエタン（DEE）、エトキシメトキシエタン（EME）等の鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキサソラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサソラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリウム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキサソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1,3-プロパンサルトン、アニソール、N-メチルピロリドン、フッ素化カルボン酸エステルなどの非プロトン性有機溶媒を一種又は二種以上を混合して使用し、これらの有機溶媒に溶解するリチウム塩を溶解させる。リチウム塩としては、例えば $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{CO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸カルボン酸リチウム、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiCl}$ 、イミド類などがあげられる。また、電解液に代えてポリマー電解質を用いてもよい。

【0027】本発明に係る二次電池は、たとえば図5のような構造を有する。図5は、本発明に係る二次電池の負極集電体の厚さ方向の概略拡大断面図である。正極は、正極活物質を含有する層12が正極集電体11上に成膜して成る。負極は、負極活物質を含有する層13が負極集電体14上に成膜して成る。これらの正極と負極は、電解質水溶液の電解液15、及び前記電解液15の中の多孔質セパレータ16を介して対向配置してある。多孔質セパレータ16は、負極活物質を含有する層13に対して略平行に配置されている。

【0028】本発明に係る二次電池の形状としては、特に制限はないが、例えば、円筒型、角型、コイン型などがあげられる。

【0029】

【実施例】（実施例1）

（負極の作製）本実施例1の負極の作製について説明する。集電体1aを銅箔、第一の層2aを黒鉛材料、第二

の層 3 a をリチウム-シリコン合金層、第三の層 4 a をフッ化リチウム (LiF) とした。集電体 1 a の銅箔は厚さ 10  $\mu$ m の電化銅箔を使用した。第一の層 2 a は、ポリフッ化ビニリデンと混合し、N-メチル-2-ピロリドンを溶剤として分散混練したものを銅箔 1 a に塗布し、乾燥、圧縮することにより形成した。第二の層 3 a および第三の層 4 a 層は真空蒸着法により作製した。真空蒸着装置内を真空度  $10^{-6} \sim 10^{-5}$  Pa に減圧し、幅 60 mm のロールに、電子ビームまたは抵抗加熱で蒸着した。このような手法により、本実施例の負極が形成された。作製した負極の容量は、黒鉛の容量とリチウム-シリコン合金の容量を足し合わせたものとなる。

【0030】(電池の作製) セパレーター上に蒸着したリチウムと貼り合わせたリチウム付き銅箔にニッケルタブを溶接したものを負極とし、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  を、カーボンブラック、ポリフッ化ビニリデンと混合し、N-メチル-2-ピロリドンを溶剤として分散混練した正極塗料をアルミニウム箔面に塗布し、乾燥、圧縮したものを正極とした。溶媒としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネート混合溶媒を用い、この溶媒中に 1 mol/L の LiPF<sub>6</sub> を溶解させることにより電解質溶液とした。そして、負極と正極とをセパレーターを介して巻回し、角形二次電池を作製した。

【0031】(充放電サイクル試験) 温度 20℃において、充電レート 1 C、放電レート 0.5 C、充電終止電圧 4.3 V、放電終止電圧 3.0 V とした。容量維持率 (%) は 300 サイクル後の放電容量 (mAh) を、10 サイクル目の放電容量 (mAh) で割った値である。サイクル試験で得られた結果を下記表に示す。

【0032】実施例 1 における初回充放電効率および容量維持率は、比較例 1 のそれらよりも大きく上回っている。初回充放電効率の向上は、電解質界面に存在する LiF 層によって電解質の分解が抑制され、不可逆容量が減少されたためと考えられる。容量保持率の向上は、LiF 層および黒鉛層により充放電に伴う体積変化が抑えられたためと考えられる。

【0033】(実施例 2~9) 実施例 1 に示した第一の層 2 a、第二の層 3 a、第三の層 4 a の代わりに、下記

表に示す材料で負極を構成した。リチウム金属負極では放電深度を 33.3% とした。これ以外は、実施例 1 と同様にして負極及び電池を作製し評価した。下記表に示す結果から、実施例に示した電池は、比較例 1 及び比較例 2~5 と比較して、初回充放電効率の向上および容量維持率の向上していること、すなわちサイクル特性の改善していることが確認された。

【0034】(実施例 10) 実施例 1 に示した電解液の代わりに 1 M LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> をエチレンカーボネートおよびジエチルカーボネートに溶解、分散させたものを用いた。また、第二の層 3 a に多結晶 Li-Si 合金を用い、第三の層 4 a の LiF を N(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> アニオンとリチウムの反応より導入した負極を作製した。これ以外は、実施例 1 と同様にして負極及び電池を作製し評価した。結果を下記表に示す。実施例 1 と同様、比較例 1 及び比較例 2~5 と比較して、初回充放電効率の向上および容量維持率の向上、すなわちサイクル特性の改善が確認された。

【0035】しかしながら、実施例 1 に記載のアモルファス状 Li-Si 合金を使用した場合と比較すると、初回充放電効率、容量維持率ともに劣っている。このことは、第三の層を結晶粒界、欠陥を持たないアモルファス構造とすることにより、充放電反応の効率が一層向上することを示している。

【0036】(比較例 1) 負極をリチウム-アルミニウム合金を用い、リチウムイオン担持層を形成しない負極を用いたこと以外、実施例 1 と同様の電池を作製した (図 2)。実施例 1 と同様にサイクル特性を調べた結果、下記表に示すように、初回充放電効率は 87.2%、容量維持率は 10% 以下という結果が得られた。

【0037】(比較例 2~5) 負極を表中に示す材料で構成した以外、実施例 1 と同様の電池を作製した。比較例 2 の負極の構造を図 3 に、比較例 3 の構造を図 4 に示す。実施例 1 と同様にサイクル特性を調べた。下記表に結果を示す。

【0038】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
2 a	黒鉛	黒鉛	黒鉛	黒鉛	非晶質炭素
3 a	Li-Si	Li-Al	Li-Sn	Li	Li-Si
4 a	LiF	LiF-Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> -Li <sub>2</sub> O-P <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	SiO <sub>2</sub> -Li <sub>2</sub> O-P <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	LiF-Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
初回充放電効率 (%)	98.9	99.0	98.4	100.0	97.8
容量維持率 (%)	89.4	88.7	88.6	85.4	83.2

【0039】

【表 2】

11

12

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
2 a	非晶質炭素	非晶質炭素	非晶質炭素	非晶質炭素	黒鉛
3 a	Li-Si	Li-Al	Li-Sn	Li-Si	Li-Si
4 a	LiF	LiF-Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> -Li <sub>2</sub> O-P <sub>2</sub> S <sub>8</sub>	SiO <sub>2</sub> -Li <sub>2</sub> O-P <sub>2</sub> S <sub>8</sub>	LiF
初回充放電効率 (%)	92.4	92.1	91.6	92.9	87.8
容量維持率 (%)	84.8	83.5	82.5	83.8	79.8

【0040】

【表 3】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
2 a	—	黒鉛	—	Li-Al	SiO <sub>2</sub> -Li <sub>2</sub> O-P <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
3 a	Li-Al	Li-Si	Li-Si	黒鉛	Li-Si
4 a	—	—	LiF-Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	LiF-Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	黒鉛
初回充放電効率 (%)	87.2	80.1	79.5	67.5	94.6
容量維持率 (%)	<10	42.4	45.0	60.2	78.0

【0041】

【発明の効果】本発明によれば、リチウム金属またはリチウム合金を負極とした場合に得られる優れたエネルギー密度、起電力等の特性を有するとともに、サイクル寿命、安全性に優れたリチウム二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の実施例 1 に用いたリチウム二次電池の負極部分の概略断面図である。

【図 2】比較例 1 に示す二次電池の負極の部分の概略断面図である。

【図 3】比較例 2 に示す二次電池の負極の部分の概略断面図である。

【図 4】比較例 3 に示す二次電池の負極の部分の概略断面図である。

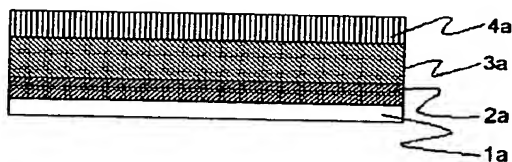
面図である。

【図 5】本発明に係る二次電池の概略構成図である。

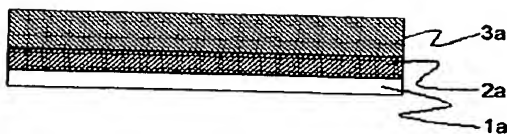
【符号の説明】

- 1 a 負極集電体
- 2 a 第一の層
- 3 a 第二の層
- 4 a 第三の層
- 1 1 正極集電体
- 1 2 正極活物質を含有する層
- 1 3 負極活物質を含有する層
- 1 4 負極集電体
- 1 5 電解質水溶液の電解液
- 1 6 多孔質セパレータ

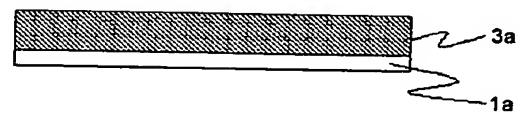
【図 1】



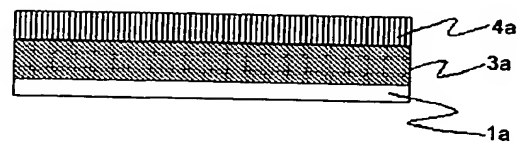
【図 3】



【図 2】

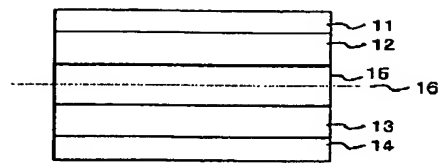


【図 4】





【図 5】



## フロントページの続き

(72)発明者 宇津木 功二  
 東京都港区芝 5 丁目 7 番 1 号 日本電気株  
 式会社内  
 (72)発明者 入山 次郎  
 東京都港区芝 5 丁目 7 番 1 号 日本電気株  
 式会社内  
 (72)発明者 三浦 環  
 東京都港区芝 5 丁目 7 番 1 号 日本電気株  
 式会社内

(72)発明者 宮地 麻里子  
 東京都港区芝 5 丁目 7 番 1 号 日本電気株  
 式会社内  
 F ターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL12 AM03  
 AM04 AM05 AM07 AM16 BJ03  
 CJ21 CJ24 DJ07 DJ08 DJ09  
 DJ17 DJ18 EJ13 HJ12  
 5H050 AA07 AA08 BA16 CA09 CB12  
 DA03 DA10 DA13 DA14 EA09  
 EA10 EA11 EA23 EA24 FA02  
 FA19 FA20 GA21 GA24



(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2003045415 A**

(43) Date of publication of application: **14.02.03**

(51) Int. Cl

**H01M 4/02**  
**H01M 4/62**  
**H01M 10/40**

(21) Application number: **2001232716**

(22) Date of filing: **31.07.01**

(71) Applicant: **NEC CORP**

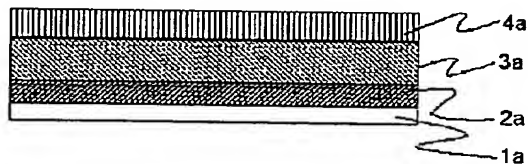
(72) Inventor:  
**MORI MITSUHIRO**  
**YAMAMOTO HIROCHIKA**  
**UTSUKI KOJI**  
**IRIYAMA JIRO**  
**MIURA TAMAKI**  
**MIYAJI MARIKO**

**(54) NEGATIVE ELECTRODE FOR SECONDARY BATTERY**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a negative electrode for a lithium secondary battery preventing the growth of dendrites on the lithium metal negative electrode for a long time, with excellent energy density, a cycle life and efficiency.

**SOLUTION:** This negative electrode is formed by laminating a first layer 2a containing a conductive material capable of storing/releasing lithium ions; a second layer 3a comprising lithium or a lithium alloy; and a third layer 4a having lithium ion conductivity formed thereon, on a current collector 1a in this order.



COPYRIGHT: (C)2003,JPO

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**